

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/7424

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 13 AUG 2004

WIFO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 30 574.2

Anmeldetag: 7. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Hans-Joachim G l ä s e r , 04157 Leipzig/DE

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtungen zur Wandlung von
Wärme in mechanische oder elektrische Energie

Priorität: 20. November 2002 DE 102 55 569.9

IPC: F 03 G, F 24 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 12. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stanschus



Verfahren und Vorrichtungen zur Wandlung von Wärme in mechanische oder elektrische Energie

Zusammenfassung

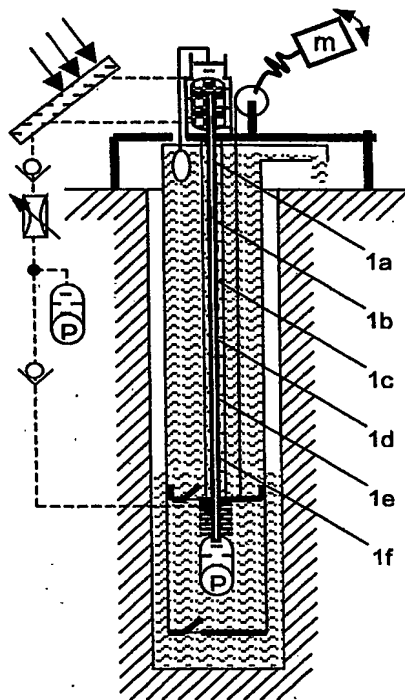
Die Erfindung betrifft Wärmeenergiewandler und ein Verfahren zu deren Effizienzsteigerung.

Das Verfahren beruht auf der thermodynamischen Phasenumwandlung einiger fester Werkstoffe in einem nur sehr engen Temperaturbereich, z.B. dem Shape-Memory-Effekt (SME) oder dem magnetocalorischen Effekt (MCE). Dazu wird durch Veränderung der Werkstoffeigenschaften entlang der Achse des Wärmeflusses eine gradientenartige Verschiebung der Transformationstemperatur fest eingestellt und möglichst linear bzw. fein abgestuft die Teilsegmente mit höherer Transformationstemperatur auf der warmen Seite und die mit der niedrigeren Transformationstemperatur auf der kalten Seite angeordnet.

Durch thermische Schwingung im Bereich der werkstoffbedingten Hysterese ist durch Wärmerückgewinnung zwischen den einzelnen Segmenten eine Wirkungsgradsteigerung gegenüber Gas-Kreisprozessen möglich, je größer das Verhältnis Betriebstemperaturbereich zur Transformationshysterese ist.

Mit aneinandergereihten Rohrsegmenten (1a-f) aus geringfügig verschiedenen SME-Metalllegierungen auf Basis von NiTi (Nitinol) lassen sich Wasserpumpen mit Solarenergie oder Kühlabwärme betreiben.

In Schichtstapeln aus ferromagnetischen Legierungen (z.B. GdSiGeGa) können magnetische Flusswechsel erregt und proportional zum Wärmefluss zur Induktion von Elektroenergie genutzt werden.



Beschreibung

Die Umwandlung von Wärme in mechanische bzw. elektrische Energie hat eine enorme wirtschaftliche Bedeutung. Insbesondere im Temperaturbereich von 10-100°C steht häufig warmes Wasser aus Kühlprozessen oder Solareinstrahlung mit Temperaturunterschieden zur Umgebung zur Verfügung.

Es ist bekannt, dass die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie bzw. Strom durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt ist, der als theoretische Höchstgrenze für alle thermodynamischen Kreisprozesse gilt. Grundsätzlich läßt sich aus einem Energieträger als Nutzarbeit W nur die Energiedifferenz aus der inneren Energie in einem „energiereicheren“ Zustand U_h (vor der Energieabgabe) zur inneren Energie in einem „energieärmeren“ Zustand U_c (nach der Energieabgabe) nutzen. $W = U_h - U_c$ und dem Wirkungsgrad $\eta = 1 - U_c/U_h$. Diese innere Energie U entspricht der im Energieträger gespeicherten Wärmemenge Q , in Form von Temperatur und atomarer Bindungsenergie (Latentwärme). So gilt auch $W = Q_h - Q_c$.

Es gibt verschiedene Verfahren zur Umwandlung von Wärme in Kraft oder Strom.

Die thermoelektrische Energieumwandlung (Seebeck-Effekt) erreicht bisher nur einen geringen Wirkungsgrad, der prinzipbedingt deutlich kleiner als der Carnot-Wirkungsgrad ist, und blieb im wesentlichen auf sensorische Anwendungen beschränkt.

Thermovoltaik beruht auf der Erhitzung eines „schwarzen Strahlers“ (z.B. mit breitbandiger Solarstrahlung, heißen Gasen oder langwelliger Sekundär-IR) und diesen als Emittor in Kombination mit reflektierenden Filtern für ein schmalbandiges IR-Strahlungsspektrum nutzt, das auf den (prinzipbedingt) schmalbandigen Effizienzbereich einer Photovoltaik-Zelle abgestimmt ist. Mit seltenen Erden dotierte Strahlermaterialien ermöglichen schmalbandige Abstrahlung. Praktisch erreichen TPV-Generatoren heute 10% Wirkungsgrad, in Kombination mit mehrlagigen Dünnschicht-Photovoltaik-Zellen (Tandem- oder Tripel-Zellen) bis zu 36% bei Solarstrahlungsnutzung.

Thermionische Generatoren erzeugen freie Elektronen durch Glühen von Elektroden im Vakuum. Es sind Temperaturunterschiede von typischerweise >1000°C erforderlich. Bisher wurden an Versuchselektroden aus Wolfram Wirkungsgrade von bis zu 20% erreicht. In jüngster Zeit wird über neue Werkstoffe und „thermische Dioden“ in Dünnschichttechnologie berichtet, die bei 200-400°C Wirkungsgrade um 20% bei der Stromerzeugung aus Abwärme ermöglichen.

Die Effizienz thermo- und photoelektrischer Verfahren wird u.a. durch den Staebler-Wronski-Effekt eingeschränkt, der ein Rekombinieren der freigesetzten Elektronen noch in der aktiven Halbleiterschicht bewirkt.

Die magnetohydrodynamische Energieumwandlung (MHD-Prozeß) stellt die direkte Umwandlung der kinetischen Energie eines strömenden, leitfähigen Fluids in elektrische Energie dar. Segmentierte Faraday-Generatoren und Hallgeneratoren mit ionisierten Gasen oder Flüssigmetall sind technische MHD-Anwendungen in Kraftwerken, insbesondere für Hochtemperatur-Anwendungen. Die maximal erreichbare Effizienz des Carnotschen Wirkungsgrads wird durch die Leitfähigkeit und Viskosität des Fluids begrenzt.

Thermodynamische Energiewandler haben die größte Verbreitung gefunden. Gebräuchliche Kraft-Wärme-Prozesse in ihren Varianten, wie Carnot-, Otto-, Diesel-, Stirling-, Joule / Brayton-, Ericson-, Rankine- oder Kalina-Kreisprozesse sind bekanntlich dadurch gekennzeichnet, dass mit einem Wärmeträgermedium, z.B. Gas oder Gas-Flüssigkeits-Gemisch, Temperatur- und /oder Druckwechsel durchgeführt werden. Bei vorhandenem Wärmefluss kann mechanische Energie abgenommen werden. Der mechanische Wirkungsgrad steigt mit zunehmender Temperaturdifferenz, wobei er jedoch aufgrund werkstofflich bedingter Beschränkungen praktisch kaum wesentlich über 60% steigen kann, selbst bei Ausnutzung von Phasenübergängen zwischen Flüssigkeiten und Gasen. Während man bei der Expansion von Gasen die zugeführte Wärme nur im freien Raum (z.B. Explosion im Weltraum-Vakuum) vollständig in mechanische Arbeit umwandeln kann, ist bei reversiblen Prozessen durch den Verdichtungstakt und aufgrund der Kompressibilität des Arbeitsmediums die bekannte Wirkungsgrad-Beschränkung des Carnot'schen Kreisprozesses zu sehen. Ein beträchtlicher Teil der Input-Wärme fällt wiederum als Abwärme auf niedrigerem Temperaturniveau an, nur ein Teil kann in mechanische Arbeit umgesetzt werden. Dem wird inzwischen mit sogenannten Nachüberhitzern in Wärmepumpen begegnet, womit der Wärmeübergang und mechanische Wirkungsgrad etwas gesteigert werden kann.

Bei geringen Temperaturunterschieden von unter 100K zur Umgebung, z.B. Abwärme technischer Anlagen (Kühlwasser 30-95°C), Solar-Kollektoren oder Geothermal-Quellen erreicht man z.B. mit Low-Temperature-Stirling-Motoren bestenfalls ca. 26% Wirkungsgrad. Aufgrund der geringen Energiespeicherkapazität des Arbeitsmediums (Gas) sind für wirtschaftlich sinnvoll nutzbare Energiebeträge sehr große Volumina erforderlich, was das Verfahren für geringe Temperaturdifferenzen unwirtschaftlich macht.

Memory-Metalle, wie z.B. bestimmte Nickel-Titan-Legierungen (Nitinol) oder auch Kupfer-Aluminium-Beryllium (QAB) und Kupfer-Aluminium-Nickel-Legierungen (QAN) zeigen bekanntlich eine ausgeprägte Eigenschaft zur Formänderung bei Erwärmung, den sogen. Shape Memory Effect (SME).

Dieser Effekt beruht auf der Phasenumwandlung zwischen martensitischem und austenitischem Metallgitter-Gefüge. Wenn das Material unterhalb der Transformationstemperatur mechanisch mit vergleichsweise geringer Kraft verformt wird, kehrt es bei Erwärmung über die Transformationstemperatur im Moment der Gefügeänderung unter Freisetzung höherer Kräfte in seine Ausgangsform zurück. Diese Kraft-Weg-Differenz kann als mechanische Arbeit entnommen werden, wobei eine Entropieänderung zu verzeichnen ist.

Durch einen „Trainingseffekt“ können sogar sogenannte 2-Wege-SME hergestellt werden, die nicht nur bei Erwärmung, sondern auch bei Abkühlung ohne oder nur sehr geringe äußere Krafteinwirkung wieder in ihre Form zurückkehren, ja sogar Arbeit verrichten können, also zwischen einer „Heißform“ und einer „Kaltform“ nur durch Temperaturschwankungen im Bereich der unteren (M_f) und oberen (A_f) Transformationstemperatur wechseln können.

Diese Phasenumwandlung tritt in dem begrenzten Temperaturbereich zwischen martensitischer Gefügestruktur M_f und austenitischer Struktur A_f (= obere Temperaturgrenze) auf, wobei für die Rücktransformation eine Hysterese (Temperaturverschiebung) zu verzeichnen ist, die vom Material abhängt. Bei Nitinol liegt sie typischerweise im Bereich 20-30 K, jedoch bis unter 15K sind schon realisiert worden.

Es wurden seit der Entdeckung von SME im Jahre 1932 (AuCd) und den frühen 60er Jahren (NiTi) z.B. mit SME-Muscle-Wire und SME-Federn diverse Carnot-Wärme-Kraft-Maschinen gebaut, z.B. indem die SME-Elemente abwechselnd in warmes und kaltes Wasser getaucht oder die Abkühlung an der Luft vorgenommen wurde.

Dabei stellte man fest, dass der erreichbare Carnot-Wirkungsgrad nur 4-9% betrug. Ursache für den noch schlechteren Wirkungsgrad ist, dass im SME-Werkstoff beträchtlich Wärme als innere Energie (Bewegungsenergie der Moleküle) „zwischengespeichert“ wird (und wieder abgeführt werden muss) und „innere Reibungswärme“ entsteht, ohne dass diese mechanisch während der Phasenumwandlung nutzbar wird. Weitere Ursachen waren konstruktive Wärmeverluste durch passive Konstruktionselemente und Abstrahlung. Durch Ausrichtung des Metallgefüges und optimale Kraftbeaufschlagung für die superelastische Gefügedeformation und Verringerung interner Gefügeverspannungen (innere Reibung beeinflusst Hysterese) lässt sich der mechanische Wirkungsgrad noch etwas verbessern. Dieser „optimale“ Wirkungsgrad eines solchen Carnot-Prozesses beträgt dann trotzdem nicht mehr als 9-12%, denn die zwischengespeicherte Wärmeenergie der Metallatome wird im nächsten Kühlzyklus ungenutzt wieder abgegeben.

Auch unter Berücksichtigung der Herstellungskosten konnten sie sich bisher nicht gegen andere Carnot-Kreisprozesse, wie Otto, Diesel-, Stirlingmotoren und Kalina-Turbinen-Aggregate durchsetzen.

Aufgrund des besonderen Prinzips von Memory-Metall bedeutet ein optimaler Wirkungsgrad bei der energetischen Nutzung von SME-Metall-Legierungen, dass der Temperaturwechsel möglichst nur in dem engen Bereich der Phasenumwandlung vorgenommen wird und wenn das SME-Material eine möglichst geringe Hysterese hat. Im Gegensatz zu den vorstehend genannten thermodynamischen Kreisprozessen, MHD, Thermovoltai- und thermolonischen Prozessen bewirkt bei der SME-Phasenumwandlung in einem bestimmten Punkt eines Memorymetall-Werkstoffes eine weitere Temperaturdifferenz jenseits des Transformationsbereiches keine Wirkungsgrad-Verbesserung, sondern eine Verschlechterung, da aufgrund der Wärmekapazität des Metalles mehr Wärme „zwischengespeichert“ wird, der mechanisch abnehmbare Energieanteil jedoch gleich geblieben ist.

Der magneto-calorische Effekt beruht darauf, dass ferromagnetische Materialien wie die Metalle Eisen, Nickel, Cobalt, Gadolinium, Terbium und Metalllegierungen wie Monel (Cu-Ni), Eisen-Mangan-Legierungen oder auch Oxide wie Europiumoxid beim Übersteigen einer werkstoffspezifischen Temperatur, der Curie-Temperatur, vom ferromagnetischen Zustand in den paramagnetischen Zustand wechseln, wobei sich die Entropie ändert (äußert sich in der Veränderung der

Wärmespeicherkapazität). Wird das Material einem Magnetfeld ausgesetzt, erwärmt es sich etwas. Wird diese Wärme knapp oberhalb der Curie-Temperatur abgeführt und dann das Magnetfeld entfernt, tritt ein Kühleffekt auf. Dies kann für einen Kreisprozess genutzt werden. Durch Wärmeﬂusswechsel können magnetische Flusswechsel (Aufmagnetisieren und Entmagnetisieren) und damit durch Induktion (z.B. in Spulen) direkt elektrischer Strom erzeugt werden. Der Taktzyklus ist:

1. Aufmagnetisieren im abgekühlten Zustand unterhalb der Curietemperatur, z.B. mit einem Dauermagneten, bei gleichzeitig weiterer Kühlung von Außen. Dabei kann mechanische Energie (Anziehungskraft des Magneten verkürzt den Weg zum ferromagnetischen Arbeitsmedium und magnetische Flußdichte erhöht sich) oder elektrische Energie entnommen werden (Aufbau des Magnetfeldes kann zu Induktion einer elektrischen Spannung in einer Spule genutzt werden). Nachdem diese Energieentnahme stattgefunden hat, ist das ferromagnetische Arbeitsmedium aufmagnetisiert. Durch den MCE erwärmt es sich dabei etwas. Diese Wärme muß möglichst schnell aus dem Arbeitsmedium abgeführt werden, da sich sonst das magnetische Moment verringert, wenn die Curietemperatur erreicht wird.
2. Wärmezufuhr nach erfolgter Lastentnahme über die Curietemperatur. Die magnetische Flußdichte im Arbeitsmedium verringert sich.
3. Entmagnetisieren im aufgewärmten Zustand oberhalb der Curietemperatur, z.B. Entfernung des Dauermagneten, bei gleichzeitig weiterer Wärmezufuhr. Dabei wird nur sehr wenig mechanische Energie benötigt, da das Arbeitsmedium nicht mehr ferromagnetisch ist und kaum noch eine Anziehungskraft zum Magneten aufweist). Der MCE bewirkt bei Reduzierung des Magnetfeldes eine Kühlung im Material. Dieser innere Kühleffekt bedingt die schnelle Nachführung von einer solchen Wärmemenge, wie sie der Summe aus vorher entnommener Nutzenergie (mech./elektr.) plus der im Takt 1 abgeführten Wärme entspricht.
4. Weitere Kühlung des Arbeitsmediums von Außen unter die Curietemperatur. Das Arbeitsmedium wird wieder ferromagnetisch, bleibt jedoch entmagnetisiert. Es folgt wieder Takt 1.

Der Wärmeﬂuss im Arbeitsmedium und der Wärmeübergang nach Außen sowie das Verhältnis von spezifischer Wärmekapazität (unnutzbare Latentwärme) und Entropieänderung (MCE im Bereich der Curietemperatur) setzen dem Carnot-Wirkungsgrad Grenzen.

Auch hier gilt analog zum SME-Effekt, dass der magnetische bzw. elektrische Wirkungsgrad mit einem durchgehend einheitlichen Material-Block bei einem thermodynamischen Kreislaufprozess durch nicht genutzte Latentwärme begrenzt ist, denn die Entropieänderung liegt in der Größenordnung von nur 5-8% der spezifischen Wärmekapazität der Legierung. Auch hier führt im Gegensatz zu anderen thermodynamischen Prozessen die Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen kalter und warmer Seite über die Hysteresegrenzen hinaus nicht zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades sondern zu dessen Verschlechterung.

Entwicklungen auf der Basis des Metalls Gadolinium nutzen den magneto-calorischen Effekt zur Kühlung (Kühlschrank ohne Kompressor), wobei auch aus dem vorstehend genannten Grund nur eine begrenzte Temperaturdifferenz zu erzielen ist, die mit der Höhe der Entropieänderung ΔS zur Gesamtentropie im magnetisierten Heißzustand proportional ist. Siehe US03841107, US3393526, US04107935, US4408463 (Schichten), US04457135, US4464903, US04704871 und WO 01/20233 A1. Hier wurden jedoch bereits deutliche Steigerungen des Wirkungsgrades gegenüber Gaskompressions- Kühlaggregaten festgestellt. Da das Arbeitsmedium nicht kompressibel ist, treten die in Gas-Kreisprozessen unvermeidbaren Zusatzverluste nicht auf und es kann v.a. eine beträchtliche Baugrößenreduzierung entsprechender Vorrichtungen erzielt werden.

MCE-Wärme-Stromgeneratoren und Wandler werden ebenfalls beschrieben in DE3815500, EP0308611, DE3732312, wenngleich hier behauptet wird, nur aus Umgebungswärme gleichzeitig Strom und Kälte erzeugen zu können, was lt. 2. Hauptsatz der Thermodynamik zweifelhaft erscheint.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Wärmeenergie-Wandler zu entwickeln, der sich durch einen hohen Wirkungsgrad insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen 0-120°C auszeichnet, um Wärme in mechanische oder elektrische Energie zu transformieren.

Ziel ist es, den mechanischen Wirkungsgrad bei der Wärme- Kraft-Transformation gegenüber klassischen thermodynamischen Prozessen zu steigern, insbesondere zur effizienten Nutzung geringer Temperaturunterschiede.

Die Aufgabe wird folgendermaßen gelöst:

Betrachtet man zunächst die theoretischen Grundlagen, läßt sich grundsätzlich außer über die Temperaturspanne die Energieausbeute einer Wärme-Kraft-Maschine und damit die kostenbestimmende Maschinengröße wie folgt beeinflussen:

1. Wechsel des Arbeitsmediums mit höherer Energiedichte (mehr gespeicherte innere Energie pro Masse- bzw. Volumeneinheit)
2. Verbesselter Wärmefluß und Wärmeübergang (Energietransport pro Zeiteinheit)
3. Reduzierung sonstiger Verluste (Reibung, Abstrahlung, Kühlung, etc.)
4. Nutzung molekularer Bindungskräfte in Form von Phasenumwandlungen oder chemischen Reaktionen des Energieträgers in der Temperaturspanne des Betriebsbereiches, um dem mit Erwärmung des Arbeitsmediums sonst schlechter werdenden Wärmeübergang entgegenzuwirken.

Temperatur ist nicht gleich Wärmeenergie und auch nicht immer mit ihr proportional. Bei Phasenübergängen erster Ordnung, wie sie Aggregatzustandsänderungen (Schmelzen, Verdampfen) darstellen, kommt es zu einer Zwischenspeicherung in Form von innerer Energie (Latentwärme), die sich durch das typische Temperaturplateau äußert. Die Temperatur bleibt trotz Energiezufuhr oder – abgabe solange konstant, bis die Phasenumwandlung komplett vollzogen ist.

Temperaturabhängige Phasenumwandlungen haben ein interessantes Energiepotential, besonders die Entropie-Anisotropien von Phasenübergängen zweiter Ordnung, wie z.B. die Umwandlung vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand einiger Metalle (Magnetocalorischer Effect), die Umwandlung vom martensitischen zum austenitischen Metallgitterzustand (Shape Memory Effect) oder auch die Umwandlung vom normal leitfähigen zum supraleitfähigen Zustand (Supraleitung).

Der Lösungsansatz für das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Phasenumwandlung zweiter Ordnung einiger fester Werkstoffe. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass eine Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische (SME) oder magnetische bzw. elektrische Energie (MCE) nur in einem engen Temperaturbereich zu verzeichnen ist und nach fester Einstellung dieser werkstoffspezifischen Umwandlungstemperatur im Gegensatz zu anderen thermodynamischen Prozessen (z.B. mit Gasen) keine proportionale Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der verfügbaren Temperaturdifferenz besteht. Eine Änderung des Aggregatzustandes erfolgt dabei nicht, jedoch eine Änderung der Entropie ohne wesentliche Änderungen von Volumen und Druck. Ein Temperaturplateau, wie bei Phasenumwandlungen erster Ordnung (Aggregatzustandsänderungen) tritt nicht auf.

Erfindungsgemäß wird als Arbeitsmedium der Wärme-Kraft-Maschine nicht Gas, sondern eine Metalllegierung eingesetzt und darin die Phasenumwandlung zweiter Ordnung für die Energiewandlung genutzt. Als Wärmetransportmedium kommt vorzugsweise Wasser bzw. eine wäßrige Lösung zum Einsatz. Der Wärmeübergang turbulent strömendes Wasser zu Metall oder kondensierender Dampf an Metall ist erheblich besser als bei Gas-Kreisprozessen (Gas- Metall). Aber auch Gase und überkritische Fluids kommen dafür in Betracht.

In der Beschreibung klassischer thermodynamischer Verfahren wird die Entropieberechnung häufig

mit folgender Formel angegeben: $S(p, V, T) = \int_{p_0, V_0, T_0}^{p, V, T} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} + S_0$

Druck, Volumen und Temperatur sind Einflußgrößen der inneren Energie. Die Formel ist jedoch unvollständig, denn auch Magnetismus ist eine Einflußgröße der Entropie, zumindestens bei ferromagnetischen Stoffen (Siehe magnetocalorischen Effekt). So findet man mit der Maxwell-Gleichung die Beziehung der Entropie zum Magnetmoment als Funktion der Temperatur und der magnetischen Feldstärke:

$$\Delta S_m = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH.$$

Phasenumwandlungen zweiter Ordnung bewirken im Arbeitsmedium Änderungen elektromagnetischer (I) Kräfte in der atomaren Metallgitter-Gefügestruktur. Beim Magneto-Calorischen Effekt MCE verändert sich die magnetische Leitfähigkeit (magnetische Permeabilität) drastisch, bei der Umwandlung zur Supraleitfähigkeit ist es die elektrische Leitfähigkeit und beim Shape-Memory-Effekt (SME) ist es die geometrische Form unter Freisetzung von Kräften.

Ganz entscheidend dabei ist, dass die Einflußgrößen Druck und Volumen des Arbeitsmediums dabei konstant bleiben und auch die Temperaturspanne der Phasenumwandlung sehr eng ist. Es gilt z.B. für den MCE die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

Bei konstanter Temperatur ist die Entropieänderung mit der Magnetfeld-Änderung proportional wie bei konstantem Magnetfeld das Magnetmoment mit der Temperatur proportional ist. Im Arbeitsmedium Metall sind dabei die anderen Einflußgrößen der Entropie (Druckänderung, Volumenänderung) vernachlässigbar klein (ebenso wie bei den anderen Phasenumwandlungen 2. Ordnung). Das ist die Basis dafür, die Temperaturänderungen direkt in Magnetfeldänderungen umzuwandeln, die zur Induktion von Strom oder für einen motorischen Antrieb genutzt werden können.

Wenn es gelingt, die im MCE-Metall gespeicherte Latentwärme mit für die Phasenumwandlung zu nutzen, können diese Temperaturwechsel nahezu vollständig in magnetische Momentänderungen umgewandelt werden. Wird dabei mechanische Arbeit verrichtet bzw. Elektroenergie induziert, ist der dabei entstehende Kühleffekt mit der Energieentnahme (unter idealer Volllast) weitgehend gleich zu setzen und damit im Prinzip ein Wirkungsgrad nahe dem theoretischen Maximum erzielbar, wie das auch von elektrischen Maschinen oder Brennstoffzellen bekannt ist. Nun gibt es sicher keine „ideale Volllast“ und Reibungsverluste, etc, jedoch drückt aber kein „Verdichtungstakt“ oder „Staebler-Wronski-Effekt“ wie bei anderen Verfahren auf den Wirkungsgrad.

Was bei Memory-Metallen und dem magneto-calorischen Effekt bezüglich des Wirkungsgrades zunächst nachteilig erscheinen mag, nämlich dass mit zunehmender Temperaturdifferenz eine Verschlechterung des Wirkungsgrades eintritt, kann jedoch durch Mehrfachnutzung des Transformations-Effekts in Form einer thermischen Reihenschaltung und in Kombination mit einer Wärmerückgewinnung zu einer deutlichen Wirkungsgradverbesserung führen, die mit zunehmender Temperaturdifferenz und Anzahl der Stufen sich dem theoretischen Maximum immer mehr annähern läßt.

Durch eine Reihenschaltung derartiger Phasenumwandlungen entlang der Richtung des Wärmeflusses, überlagert mit einem alternierenden Wärmeübertrag (thermische Schwingung mit jedoch gerichtetem Wärmefluss) kann der resultierende Wirkungsgrad verbessert werden.

Dazu wird durch gezielte Modifikation der Werkstoffeigenschaften des phasenumzuwandelnden Materials entlang der Achse des Wärmeflusses eine gradientenartige Verschiebung der Transformationstemperatur fest eingestellt und der spätere Betriebstemperaturbereich einer derartigen Vorrichtung bereits bei der Herstellung genau festgelegt.

Zwischen der warmen und der kalten Seite angeordnet, stellt sich ohnehin ein statisches Temperaturgleichgewicht ein. Bei homogener Wärmeleitfähigkeit und Wandstärke des phasenumzuwandelnden Werkstoffes ist die Temperaturverteilung linear. Wird nun der Schichtaufbau so gestaltet, dass entsprechend der zu erwartenden statischen Temperaturverteilung im Werkstoff die Transformationstemperaturen für die Phasenumwandlung in gleicher Weise gradientenartig eingestellt werden, so genügt ein geringer, alternierender Temperaturwechsel im Bereich der Transformations-Hysterese, um im gesamten Werkstoff möglichst gleichzeitig die Phasenumwandlung vorzunehmen. Der alternierende Temperaturwechsel wird von Außen erregt, z.B. mit einem alternierend hin und her strömenden Wärmeträgermedium. Die Energie dieser Erreger-Schwingung kann im Resonanzbereich weitgehend zurückgewonnen werden, nur Dämpfungsverluste (der Strömung) müssen kompensiert werden. Die als mechanische oder elektrische Arbeit entnehmbare Energie ist dem von außen nachzuführenden Wärmefluss proportional. Dies kann ggf. durch einen von der warmen zur kalten Seite strömenden Teilstrom eines Wärmeübertragermediums unterstützt werden. Die von diesem Teilstrom abgegebene Energie entspricht weitgehend der Nutzenergie. Carnot-Verluste entstehen in der oberen und unteren Schicht und sind für die Temperaturspanne der Transformationshysterese zu berücksichtigen, nicht jedoch für den gesamten Betriebstemperaturbereich. Zwischen den Schichten findet eine Nutzung der im Werkstoff gespeicherten Latentwärme statt, die im Schichtsystem verbleibt und somit ein größerer Betrag dieser Latentwärme für die Phasenumwandlung genutzt wird als bei einem homogenen Werkstoff mit nur einer Umwandlungstemperatur.

Während sich erfindungsgemäße Energiewandler auf Basis von Memory-Metall (SMS) aufgrund der großen Hysterese (bei Nitinol 20-30 K) vorzugsweise für langsam schwingende Systeme eignen (z.B. Pumpen), sind mit dem magneto-calorischen Effekt (MCE) schneller schwingende Systeme, z.B. zur Erzeugung von Strom, realisierbar. Hier ist kaum eine Hysterese zu verzeichnen, was bei vergleichbarem Wärmefluss deutlich höhere Schaltfrequenzen und Wirkungsgrade ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand mehrerer Ausführungsbeispiele für damit realisierbare Energiewandler erläutert, dargestellt auf Fig. 1-3.

Das erfindungsgemäße Verfahren auf der Basis des Formgedächtnis-Effekts (SME), kann z.B. in einem Energiewandler auf Basis der Memory-Metall-Legierung NiTi (Nitinol) realisiert werden. Der Zweck des Verfahrens besteht darin, die latent im Nitinol-Werkstoff gespeicherte Wärme, die während der Gefügetransformation nicht in mechanische Energie umgewandelt werden kann und im „normalen“ Carnot-Zyklus durch Kühlung abgeführt werden muss, so zurück zu gewinnen, dass sie an einer anderen Stelle des SME-Konstruktionselementes trotz ihres geänderten Temperaturniveaus nochmals wiederum für Transformationsprozesse in mechanische Energie zur Verfügung steht.

Dies wird durch Reihenschaltung verschiedener SME-Elemente mit unterschiedlichen Transformationstemperaturen erreicht, in denen ein Wärmeträgermedium vorzugsweise innen alternierend hin und her bewegt wird.

Grundlage dafür ist, dass man durch geringfügige Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Memory-Metall-Legierungen, deren Umwandlungstemperatur recht genau einstellen kann, bei Nitinol, z.B. über den Nickelgehalt.

Außerdem kann man durch eine Wärmebehandlung (Anlassen) mit ein und derselben Legierung die Umwandlungstemperatur nochmals beeinflussen und um bis zu 20 K verschieben.

Man kann somit z.B. Rohre „aus einem Guss“ herstellen, die an einem Ende eine um bis zu 20 K höhere Transformationstemperatur aufweisen als am anderen Ende, indem die Anlass-Temperatur an einem Ende höher gewählt wird als am anderen Ende.

Durch Hintereinander-Schaltung mehrerer solcher Rohre, die jeweils noch in ihrer chemischen Zusammensetzung um ca. 20 K verschobene Transformationstemperaturen aufweisen, lassen sich Gradienten-Röhren herstellen, bei denen der Transformations-Schaltpunkt am einen Ende z.B. bei 150°C liegt, linear über die Länge abnimmt und am anderen Ende die Transformations-Schalttemperatur z.B. 15°C beträgt. Der Betriebsbereich liegt in diesem Beispiel fest zwischen 150°C und 15°C.

Nickel-Titan-Legierungen mit teilweise geringfügigen Beimengungen anderer Stoffe sind aufgrund ihrer guten Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit für derartige Rohre sehr gut geeignet. Bei einer Deformation von unter 2,5% kann z.B. bei Nitinol mit Dauerfestigkeit gerechnet werden (Millionen Schaltzyklen ohne Bruch).

Die Hysterese liegt bei Nitinol typischerweise im Bereich zwischen 20-30 Kelvin. Sie kann durch eine besonders feinkörnige, ausgerichtete Kristallgefügestruktur im Metall reduziert werden. Kaltverformungsprozesse, Pulvermetallurgie und mechanisches Legieren sind Möglichkeiten für diese Optimierungen. Eine auf diese Weise verringerte Hysterese bewirkt zudem eine Verringerung der im martensitischen Zustand erforderlichen Vordeformationskräfte (Platau-Stress), was die Ausbeute der Nutzarbeit vergrößert.

Die Phasenumwandlung bewirkt (je nach Konstruktion) eine translatorische oder rotatorische Bewegung des Rohres mit beträchtlicher Kraft. Eine optimale Kraftausbeute aus dem Metallgefüge eines solchen Rohres ist zu erwarten, wenn eine axiale Dehnung mit einer Torsion kombiniert wird.

Auf dem alternierenden Weg des Wärmeträgermediums durch das Rohr findet eine Wärmerückgewinnung des im Metall gespeicherten Restwärmebetrages statt, der nicht durch die Phasenumwandlung als mechanische Energie dem System entnommen werden konnte.

Der mechanische Wirkungsgrad übersteigt dadurch deutlich den bekannter Nitinol Carnot-Maschinen mit nur einer definierten Transformationstemperatur und liegt um so höher, je feiner die Transformationsschaltpunkte über die gesamte Rohrlänge (möglichst linear) abgestuft sind und je geringer die Hysterese dabei ist. Der maximal mögliche Wirkungsgrad hängt vom Verhältnis der gesamten Temperaturdifferenz zur resultierenden Hysterese ab (des Teilsegments mit der größten Hysterese). Es kommt daher darauf an, das Material so zu optimieren, dass sich der Transformationspunkt über die Länge der Gesamtrohre möglichst linear und gleichmäßig ändert und in allen Teilsegmenten weitgehend die gleiche Hysterese aufweist, die möglichst kurz sein soll. Das Wärmeträgermedium muss nicht alternierend die gesamte Weglänge des Rohres durchqueren, sondern (je nach Wärmekapazität und Wärmeübergang) nur durch einen Teil, dessen Längenverhältnis u.a. vom Temperaturverhältnis ($A_{f \text{ heiß}} - A_{f \text{ kalt}}$) zur Hysterese abhängt. Bei optimaler Dimensionierung erfolgt die Phasenumwandlung an allen Punkten des Rohres gleichzeitig.

Kennzeichnend für eine erfindungsgemäße Vorrichtung auf Basis des Shape-Memory-Effektes (SME) ist, dass ein oder mehrere Rohre (1) aus Formgedächtnis-Metall so miteinander verbunden werden, dass ein Wärmeträgermedium (2) alternierend hin und her geleitet werden kann, wobei zwischen den Rohrenden eine möglichst konstante Temperaturdifferenz aufrecht erhalten wird. Dies kann z.B. mit Latentwärmespeichern (5) in den Vorratsbehältern auf der warmen und kalten Seite erzielt werden. Auch Grundwasser hat eine weitgehend konstante Temperatur.

Dieses Rohr (1) besteht aus ein oder mehreren aneinander gereihten Teilsegmenten (1a bis 1f) aus Metall-Legierungen mit Shape-Memory-Effekt (SME), z.B. Nitinol, die aufgrund verschiedener Zusammensetzung oder Wärmebehandlung über die Länge abgestuft unterschiedliche Schalt-Temperaturen für die Phasenumwandlung zwischen austenitischem und martensitischem Metallgefüge aufweisen. Diese Schalttemperaturen liegen innerhalb des Temperaturbereiches zwischen warmer und kalter Rohrseite, wobei möglichst fein abgestuft die Legierungen mit höherer Transformationstemperatur auf der warmen Seite und die mit der niedrigeren Transformationstemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind. (Siehe Diagramm Fig. 3)

Auf dem alternierenden Weg des Wärmeträgermediums (2) durch das Rohr (1) findet eine Wärmerückgewinnung des im SME-Metall gespeicherten Restwärmebetrages statt, der nicht durch die Phasenumwandlung als mechanische Energie dem System entnommen werden konnte.

Eine möglichst gleichzeitige Transformation auf der gesamten Länge in allen Teilsegmenten (1a bis 1f) dieses Rohres (1) erhöht die Schaltfrequenz ohne Erhöhung des Energieverbrauchs und verringert den erforderlichen Volumenstrom des Wärmeträgermediums (2).

Auch je dünnwandiger das Rohr (1), desto höhere Schaltfrequenzen bzw. geringere Volumenströme des Wärmeträgermediums sind möglich, desto geringer wird jedoch auch die übertragbare Kraft (Tragfähigkeit).

Durch Entnahme von mechanischer Arbeit tritt im Rohr (1) ein gewisser Kühleffekt auf. Der statische Wärmefluss im Rohr (1) (der bei nicht bewegtem Wärmeträgermedium (2) durch die Wärmeleitfähigkeit des Rohres (1) bzw. des Wärmeträgermediums (2) entsteht) bewirkt ein Nachführen entnommener Energie. Dies kann man durch unterschiedliche Durchflussmengen zwischen warmer und kalter Seite steuern, indem ein Teilstrom über ein regelbares Drosselventil (3) von der Kaltseite zur Warmseite außerhalb des Rohres (1) zurückgeführt und in Druckspeichern (7) zwischengespeichert wird.

Eine äußere Wärmeisolation (4) verringert Verluste des Systems durch Abstrahlung und Konvektion.

Eine potentielle Problemquelle liegt in der Dauerfestigkeit des SME-Rohrwerkstoffes (1). Wenn die Phasentransformation nicht über die gesamte Rohrlänge in allen Segmenten (1a-1f) genau gleichzeitig erfolgt (Toleranzen bei Umschalttemperatur, Werkstoffzusammensetzung, Wandstärke), was in der Praxis der Regelfall sein dürfte, besteht die Gefahr, dass Stellen, bei denen die Gefügeumwandlung etwas später einsetzt als an anderen Stellen, lokal überdehnt werden und Materialermüdung (Bruch) eintritt.

Dies kann dadurch vermieden werden, dass man für jedes Rohrsegment, insbesondere mindestens für gefährdete Abschnitte, eine mechanische Begrenzung des Verformungsweges der SME-Rohrsegmente (1a bis f) derart vorsieht, dass Längendehnung wie auch Torsionsdehnungen auf das den jeweiligen SME-Rohrsegmenten (1a bis f) dauerhaft zuträgliche Maß begrenzt werden. Unterschiede der Federkonstante der SME-Rohrsegmente (1a bis f), Transformationskraft und Plateau-Stress, die z.B. durch Toleranzen in der Wandstärke der verschiedenen Segmente (1a bis f) entstehen können, sind über den jeweiligen Rohrsegmenten (1a bis f) parallel geschaltete, justierbare Spannelemente (wie Federn, Ausgleichmassen und Wegbegrenzer) ausgleichbar. Es wird eine Vorspannung eingestellt.

Die Temperaturen der warmen und kalten Seite werden möglichst konstant gehalten. Als Latentwärmespeicher (5) sind je nach Temperaturbereich z.B. Ba(OH)_2 (Schmelztemperatur bei 78°C) oder $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (89°C) oder auch Zuckeralkohole wie Erythriol (119°C) und D-Mannitol ($\sim 165^\circ\text{C}$) gut geeignet (Warmseite), während auf der Kaltseite die konstante Grundwassertemperatur genutzt wird, oder auch Eiswasser (0°C), Na_2SO_4 (32°C) bzw. geeigneten Mischungen z.B. mit eutektischen Salzlösungen.

Eine Reihenschaltung des Kraftflusses für die Rohrsegmente (1a bis 1f), wie in Fig. 1 dargestellt, dient z.B. zur Ausführung von Wasserpumpen (Brunnen), die mit Solarstrahlung oder Abwärme aus Kühl- oder Verbrennungsprozessen angetrieben werden.

Auch eine Parallelschaltung des Kraftflusses bei weiterhin Reihenschaltung des Wärmeträgermediums für die einzelnen Rohrsegmente ist möglich, um das Kraft-Weg-Verhältnis zu ändern. Ein solches Rohr (1) kann innen auch über parallel gespannte Drähte, Kapillarrohren oder Spiralen (Schraubenfedern) aus Nitinol verfügen, sofern diese über die gleichen gradientenartig abgestuften Temperaturschaltunkte wie das Teilsegment (1a bis f) verfügen, in dem sie montiert sind. Die Wandstärken dieser Einbauelemente sollten dann etwa die des Rohres (1) aufweisen, um lokale Überdehnungen zu vermeiden.

Zwischen Erregerschwingung Wärmeübertragungsmedium (2) und Nutzarbeitsschwingung des Rohres (1) wird ein zeitlicher Phasenverzug eingestellt. Dies kann vorzugsweise mit einem auf Resonanzfrequenz schwingendem Masse-Feder-System (6) erfolgen.

Dieses Masse-Feder-System ist mit weiteren thermodynamischen Prozessen, z.B. einem Stirlingmotor, kombinierbar bzw. substituierbar. Dabei kann auf der Kaltseite sogar eine Temperaturabsenkung bzw. eine Aufspreizung der Betriebstemperatur (beide Seiten) erreicht werden (Prinzip Wärmepumpe).

Da die Kraft mit zunehmender Wegstrecke bei der SME-Umwandlung abnimmt und der Kraftbedarf beim Pumpen jedoch konstant bzw. genau umgekehrt ist, lässt sich die Ausbeute z.B. mit einer Knickfeder-Mechanik oder mit Schwungmassen, verbessern.

Der Magneto-Calorische Effekt (MCE) ist für die Anwendung des **erfindungsgemäßen Verfahrens** noch besser geeignet als der SME, da Werkstoffe verfügbar sind, bei denen die Phasenumwandlung vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand bei der Curietemperatur mit geringerer Hysterese abläuft. Es reichen daher Temperaturwechsel schon um 1 K aus, um deutliche magnetischen Flusswechseländerungen zu erzielen. Pro Zyklus ist die dabei entnehmbare Energie vergleichsweise gering, dies kann jedoch durch eine Steigerung der Zyklusfrequenz bei gutem Wärmefluss bis in den kHz-Bereich hinein kompensiert werden, was wiederum auch den magnetischen Wirkungsgrad bei der Induktion von Elektroenergie in Spulen verbessert.

Es werden dünne Schichten in der Achse des Wärmefflusses aus geringfügig unterschiedlichen ferromagnetischen Metallegierungen übereinander gestapelt. Dieser Schichtblock wird alternierend einem Magnetfeld ausgesetzt. Vorzugsweise wird der Schichtblock eng mit einem Spulensystem verbunden und / oder alternierend in den magnetischen Einflussbereich eines starken Permanentmagneten gebracht.

Das Metall Gadolinium hat eine hohe ferromagnetische Sättigungsmagnetisierung und eine Curietemperatur von 292,8K (17°C). Gadolinium, legiert mit einigen Halbleiterelementen wie Si und Ge, kann den magneto-calorischen Effekt sogar noch verstärken, d.h. die Entropieänderung im Bereich der Curietemperatur ist im Vergleich zu reinem Gadolinium höher, was sich in viel stärkeren Magnetmoment-Änderungen bei den Temperaturwechseln bemerkbar macht. Mit dem Verhältnis Si / Ge kann die Curietemperatur gut eingestellt werden, von 180 K bis zu 340 K. Weitere geeignete Materialien sind Mangan-Eisen-Legierungen mit Anteilen von Arsen und Phosphor. Mit dem Verhältnis As / P kann auch hier die Curietemperatur zwischen -70°C und +80°C variiert werden. Auch NiMn- und Mn₂Sn-Legierungen können auf Curietemperaturen in diesem Bereich eingestellt werden. Mit Mangan gibt es viele ferromagnetische Legierungen mit Curietemperaturen im Temperaturbereich 0-150°C. Eisen hat 1043 K Curietemperatur. Nickel-Kupfer-Legierungen (Monel) sind je nach Zusammensetzung bis 25 °C und 100 °C magnetisch. Gadolinium-Eisen-Nanocomposite, auch mit Mangan, sind vielversprechend.

Will man beispielsweise einen Wandler im Temperaturbereich zwischen 80°C und 20°C betreiben, ordnet man z.B. 58 Schichten gleicher Dicke übereinander an. Die der kalten Seite zugewandte äußere Schicht hat eine Curietemperatur von 21°C bestehen. Die nächste Schicht mit geringfügigen Legierungsänderungen hat eine Curietemperatur von 22°C, die dritte Schicht 23°C usw., die 58. Schicht hat eine Curietemperatur von 79°C.

Diese Schichten können vorzugsweise Composite mit Granulaten bzw. Pulvern sein (Nanocomposite), geformt zu einem Rohr, Kapillarrohr-Bündeln, Ringankern, Trafoblechen, Wärmetauscherplatten oder Tragkonstruktionen (wie Motorengehäuse oder Zylinderköpfe), Drahtgewebe-Wickel, offenporige Metallschaum-Platten oder auch z.B. durch Tauch-, Sputter- oder auch Wickelprozesse (unter Anwendung von dynamischen Dotierverfahren) hergestellt werden, wobei die jeweilige Legierungszusammensetzung in jeder Schicht exakt auf den gewünschten Curiepunkt eingestellt wird.

Die Schichten sollten eine gewisse Durchlässigkeit für ein gasförmiges oder flüssiges Wärmeübertragungsmedium aufweisen.

So können diese ferromagnetischen MCE-Legierungen gradientenartig über die Länge zu dünnen Kapillarröhrchen gezogen und mit weiteren funktionalen Schichten (Katalysatoren, Leit-, Isolationsschicht(en) oder thermoionisch wirksamen Dünnschichtsystemen) versehen werden, welche anschließend zu einer Spule in Form eines Verdichterkolbens gewickelt werden, so dass die Legierungszusammensetzung mit höherem Curiepunkt auf der warmen und die mit niedrigem Curiepunkt auf der kalten Seite angeordnet ist, innerhalb der Kapillaren jedoch das Wärmeträgermedium alternierend bewegt werden kann.

Durch elektrische Beschaltung eines Schwingkreises, bei dem mit Hilfe der Spulen durch Induktion ein schneller Magnetfeldwechsel synchron zur alternierenden Bewegung des Wärmeträger-Fluids innerhalb der Schichten um ca. 1K um den Curiepunkt herum erzeugt wird, kann proportional zum verfügbaren Wärmefluss die Energieausbeute und auch Frequenz der Umschaltprozesse gesteigert werden, je nach Schichtdicke, Wärmetauscheroberfläche und Viskosität des Fluids bis in den kHz-Bereich hinein. Es sollte eine Resonanzschwingung angestrebt werden, hierbei sind die Verluste am geringsten. Ein geringer Anteil der Energie wird zur Erregung des Schwingkreises und zur Kompensation der darin auftretenden Verluste benötigt. Die abgeführte magnetische Energie entspricht weitgehend dem nachgeführten Wärmefluss.

Die dabei auftretenden Thermalisierungsverluste, z.B. durch Wirbelströme und Dämpfungsverluste, bleiben innerhalb des Schichtsystems in Form einer Wärmerückgewinnung erhalten, so dass diese Wärme nur für die Außenschichten ins Gewicht fällt, allerdings dabei auftretende Magnetmomente störend wirken können. Elektrisch isolierend vergossene Nanopartikel bieten hier ggf. Abhilfe.

Es ist zu verzeichnen, dass sich bei einem erfindungsgemäßen Schichtsystem die Kaltseite bei Energieentnahme nur sehr wenig erwärmt, während die Warmseite genauso gekühlt wird, wie bei einem herkömmlichen Wärmetauscher-Kühler, d.h. begrenzt durch die Wärmeleitfähigkeiten und Wärmeübergänge am und im Schichtstapel. Der weitaus größte Teil des Wärmeflusses wird im Schichtstapel „verbraucht“, d.h. über Magnetflusswechsel und elektrische Induktion nach außen abgeführt.

Der Schichtaufbau sollte so beschaffen sein, dass die Curietemperaturen der Außenschichten den Temperaturen der Warm- bzw. Kaltseite sehr nahe kommen und der Wärmeübergang mit den Außenschichten durch ein schnell zirkulierendes Wärmeträgermedium geringer Viskosität mit möglichst hoher Wärmeleitfähigkeit unterstützt wird. Das System wird dadurch optimiert, dass die Temperaturen auf der Warm- und Kaltseite möglichst immer konstant gehalten werden, abgestimmt auf die Curietemperaturen der Außenschichten. Dies kann durch Latentwärmespeicher erfolgen. Durch geeignete Bemessung von Schichtdicken, Curiepunktstufung, Erregungsfrequenz (Resonanz), optimalen magnetischen und Wärmefluss kann eine weitere Optimierung erfolgen. Die Nachführung der Energie zu den Mittelschichten kann durch geeignete Kanalstrukturen und ein Wärmetauschermedium verbessert werden.

Ein erfindungsgemäßer **magneto-calorischer Energiewandler** mit hohem Wirkungsgrad ähnlich eines Scheibenläufer-Synchronmotors ist in Fig. 2 dargestellt. Grundsätzlich lassen sich verschiedene wärme-angetriebene elektrische Maschinen ausführen, wie Drehstromgeneratoren und -motoren, Linearantriebe, Nebenschlußmaschinen und auch Reluktanzmaschinen.

Kern des MCE-Wandlers ist ein Stapel dünner Schichten aus weichmagnetischen Legierungen mit hoher ferromagnetischer Sättigungsmagnetisierung, möglichst hoher spontaner Aufmagnetisierung und jeweils geringfügig abgestufter Curietemperatur, z.B. auf der Basis von Gadolinium mit variablen Si+Ge-Anteilen und / oder Eisen-Mangan mit variablen P+As-Anteilen, wobei der Wärmefluss durch diese Schichten erfolgt und die Schichten mit der höheren Curietemperatur auf der warmen Seite, die mit der niedrigeren Curietemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind. Dies ist in Fig. 4 dargestellt.

Im Ausführungsbeispiel auf Fig. 2 bildet das erfindungsgemäße MCE-Schichtsystem (1a-1z) in Form eines offenporigen feinen Metallschaums einen Displacer-Kolben, der über eine Kurbelwelle (12) bewegt wird und durch den das Wärmeträgerfluid (z.B. Wasser) zwischen der Kaltseite (2) und der Warmseite (5) alternierend hin und her strömt. Sind die Poren des Displacerkolbens mit dem Wasser der Kaltseite gefüllt (2), liegt dessen Metalllegierung (1a-1z) in ferromagnetischer Form leicht unterhalb der Curietemperatur vor. Der mit der Kurbelwelle (12) verbundene Scheibenläufer ist mit starken Permanentmagneten (9) besetzt. Diese werden von den im ferromagnetischen Zustand befindlichen Schichtsystem (1a-1z) angezogen und ermöglichen eine Beschleunigungsarbeit (Drehmoment) an der Kurbelwelle (12). Zum Beispiel erreicht ein NdFeB-Permanentmagnet mit

Ø32mm x 7mm immerhin bis zu 350 N Hubkraft, wenngleich allerdings das Schichtsystem (1a-1z) nahe der Curietemperatur nur deutlich geringere Magnetmomente ermöglicht. Gleichzeitig wird durch die Bewegung der Kurbelwelle jedoch der Displacerkolben in Richtung Warmseite gepreßt. Warmes Wasser strömt in die Poren und drückt die Wassersäule in Richtung Kaltseite, wodurch die Curietemperatur in den Schichten möglichst schlagartig überschritten wird und das Schichtsystem (1a-1z) sein Magnetmoment verliert. Nun können die Permanentmagneten (9) durch den Schwung des Scheibenläufer-Rotors (13) sich von dem Schichtsystem wieder leicht entfernen. Die Anziehungskraft war größer als die Losreiß-Kraft. Auf dem Umfang eines solchen Scheibenläufersynchronmotors sind mehrere solche Schichtblöcke (1a-1z) angeordnet, so dass die Magneten (9) nun vom nächsten Schichtblock angezogen werden und so eine kontinuierliche Drehbewegung entsteht.

Die Schichten (1a-1z) sind porös gestaltet. Neben offenporigen übereinander gestapelten Metallschaumplatten können sie auch als strömungsdurchlässige Drahtgewebe-Wickel, eng gepresste Drahtgeflechte oder mit Kapillarbohrungen versehenen dünnen, perforierten Blechen ausgeführt sein.

Drahtgewebe-Wickel könnten hier Vorteile bei der Herstellung bieten, z.B. eine Gewebegrundform ähnlich eines feinen Maschendrahtzauns mit benachbarten Einzeldrähten, die sich jeweils geringfügig in ihrer Curietemperatur unterscheiden. Drahtgewebe-Konstruktionen bieten gegenüber Metallschaum den Vorteil, dass die magnetische Flußdichte im MCE-Werkstoff höher werden kann, da die Drähte besser am von Außen anliegenden Magnetfeld ausgerichtet werden können, eine sehr gleichmäßige Metallstrukturen-Stärke (Drahtdurchmesser) eingestellt werden kann und zudem die Drahtoberfläche vor dem Verweben besser mit funktionalen Schichten zum Korrosionsschutz, Wärmeübergang oder sogar zu themionischen Nutzung des Wärmefflusses aufgebracht werden können. Eine Ionenimplantation auf den Metalloberflächen kann den Wärmeübergang verbessern.

Die Dimensionierung der Strömungsdurchlässigkeit ist so bemessen, dass pro Takt eine lokale Erwärmung in jedem Punkt des Schichtstapels (1a-1z) um wenige Kelvin erzielt wird, so dass die Curietemperatur in jedem Punkt jeweils gerade über- und unterschritten wird. Auch durch den bei Annäherung zunehmenden Einfluss des Magnetfeldes (9) kommt es in den Schichten zu einer Temperaturerhöhung (ohne Wasser um bis zu 20 K), die durch ausreichend „Umgebungswasser“ sehr schnell aus dem Metall abgeleitet werden soll.

Die Anziehungskraft des Magneten (9) auf die ferromagnetischen Schichten (1a-1z) ist vom Werkstoffvolumen (sowohl des Permanentmagneten als auch des ferromagnetischen Materials) abhängig. Wegen der relativ langsamen Wärmeausbreitungsgeschwindigkeit (begrenzte Wärmeleitfähigkeit) ist damit klar, dass der Vorgang mit vielen dünnen Schichten mit gradientenartig eng abgestuftem Curiepunkt besser funktioniert als mit nur einer oder wenigen dicken Schichten.

Sind sehr viele Schichten zur Abdeckung eines weiten Temperaturbereiches vorhanden oder ist der Druckabfall in den Schichten im Verhältnis zu deren Temperaturleitfähigkeit jedoch zu hoch, bekommt die Nachführung der im Schichtstapel (1a-1z) „verbrauchten“ Nutzenergie über ein Wärmeträgermedium (Flüssigkeit oder Gas) und entsprechende Kanäle zu den inneren Schichten zunehmende Bedeutung, da sonst die inneren, kalten Schichten in dem gleichen Zeitintervall wie die Außenschicht auf der Warmseite (1a) nicht mehr die Transformationstemperatur erreichen, bzw. ein störender zeitlicher Verzug eintritt.

Ein kleiner Teilstrom des Wärmeträgerfluids (z.B. Wasser) wird daher über ein Drosselventil (3) von der Kaltseite zur Warmseite von außen zurückgeführt. Über das regelbare Drosselventil (3) kann das Nachführen von Wärmeenergie justiert werden (entsprechend Nutzenergieentnahme). Im vorliegenden Beispiel wird die auf der Kaltseite abzuführende Restwärme Q_2 über eine Dosierpumpe (11) durch den Wärmetauscher gepumpt, während der Teilstrom zur Rückführung auf die Warmseite vorher mit der Mischtemperatur abgetrennt wird, um über den Wärmetauscher (5) wieder neue Wärme (Q_1) aufzunehmen.

Das Wärmeträgerfluid ist vorzugsweise eine nicht-reaktive Flüssigkeit oder auch ein Gas mit hoher Wärmespeicherkapazität, Wärmeleitfähigkeit und geringer Viskosität, z.B. Wasser oder Helium. Letzteres kann auch vorkomprimiert sein. Wird ein Gas verwendet, ist das erfindungsgemäße Verfahren auch mit dem Stirling-Prozess koppelbar. Auch kann es mit Stoffen gemischt sein, deren Taupunkt beim eingestellten Vorkompressionsdruck innerhalb des Betriebstemperaturbereiches liegt, z.B. Kältemittel (Rankine bzw. Kalina-Prozess). Zwar erhöht sich die Leistungsdichte bezüglich des Hubraums, ein schneller Temperaturwechsel in den Schichten (1a-1z) wird jedoch gedämpft. Vorteilhaft lässt sich dies jedoch zur Reduzierung der Schichtanzahl nutzen, bzw. die Schichtdicke einer bestimmten Curietemperatur (Taupunkt) zu vergrößern. Über den Teilstrom wird dann vorzugsweise flüssiges Kondensat auf die Warmseite zurück geführt und dort während des

Arbeitstaktes verdampft. Über den Vorkompressionsdruck kann der Arbeitspunkt der Vorrichtung justiert werden. Korrosion und Kavitation im Schichtsystem muß jedoch dabei verhindert werden.

Durch Verwendung von Latentwärmespeicher-Materialien und den Wärmetauschern (5) wird ein konstanter Wärmefluss und gleichbleibender Betriebszustand (z.B. konstante Drehzahl) eingestellt.

Eine weitere Ausführungsform für einen magneto-calorischen Energiewandler ist in Fig. 3 dargestellt. Hier ist das erfindungsgemäße Schichtsystem (1a-1z) von einer Spule umwickelt und im vorliegenden Beispiel jeweils paarweise in einem Magnetfeld (9) fest angeordnet. Das Wärmeträgermedium wird über einen extern angetriebenen Kurbeltrieb (12) mit Kolben wechselseitig zwischen den beiden Schichten-Blöcken hin und her bewegt, so dass jeweils ein Schichtblock ferromagnetisch und zur gleichen Zeit der andere Schichtblock paramagnetisch wird. Der magnetische Fluß des Dauermagneten (9) wechselt daher zwischen beiden Schichtblöcken. Die magnetischen Feldänderungen bewirken eine elektrische Induktion in den Spulen (8). Über einen elektrischen Schwingkreis mit Kondensatoren (14) wird die elektrische Lastentnahme optimiert (möglichst Resonanzfrequenz). Die Nachführung des Teilstroms des Wärmeträgermediums erfolgt in dem Beispiel über Dosierpumpen (11). Diese erfüllen die gleiche Funktion wie das Drosselventil (3) in Fig. 1 und 2.

Zwischen den Schichten (1a-1z) können auch weitere sehr dünne Schichten aus elektrisch isolierendem Material oder aus Leiterschleifen angeordnet sein. Die dünnen Metallschichten (1a-1z) können gleichzeitig die elektrische Funktion eines Plattenkondensators übernehmen und die Induktion von Wirbelströmen kann dabei gezielt reduziert und auf die Schichtebenen begrenzt werden. Die Wärmeleitfähigkeit der elektrisch isolierenden Schicht und die Oberfläche dieser Grenzschicht (Mikrorauigkeit / Porosität) sollten jedoch möglichst hoch sein. Die Schichtdicke für diese Isolation liegt vorzugsweise im Nanometer-Bereich.

Stehen auf der Warmseite heiße Gase zur Verfügung, wie es beim Einsatz des erfindungsgemäßen Schichtsystems in Verbrennungs- (z.B. Otto-, Dieselmotor) oder hochverdichtenden Stirlingmotoren der Fall ist, kann die Außenschicht des erfindungsgemäßen Schichtsystems auf der Warmseite vorzugsweise mit einem thermoionisch aktiven dünnen Schichtsystem ausgestattet werden. Neben einer Korrosionsschutzfunktion (z.B. für Gadolinium-Legierungen bei Wasserdampfanwesenheit erforderlich) kann mit solchen wenige Mikro- bzw. Nanometer dünnen Schichten mit der Funktion einer „Thermodiode“ aus den kurzzeitig hohen Temperaturunterschieden des Gases zum Metall direkt elektrischer Strom mit bis zu 20% Wirkungsgrad gewonnen werden.

In Verbrennungsmotoren kann ein mit Katalysator beschichtetes erfindungsgemäßes Schichtsystem (1a-1z) bei jedem Gaseinlaß und -auslaß alternierend durchströmt die Wärmeverluste über das Abgas zum Einen erheblich reduzieren, zum Anderen, insbesondere in Kombination mit dem Stirling-Prinzip aus der Abwärme noch Nutzenergie gewinnen und damit den Gesamtwirkungsgrad deutlich verbessern.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, dass der maximal mögliche Wirkungsgrad nicht die Beschränkungen von Gas-Kreisprozessen aufweist und Vorrichtungen mit hoher Energieausbeute und geringen Baugrößen möglich werden. Das Verfahren verspricht erstmals die Möglichkeit, Energiequellen wie warmes Wasser zur wirtschaftlichen Erzeugung von Strom oder Motorkraft zu nutzen, indem der Energiegehalt des Arbeitsmediums (Metall statt Gas) und der Wärmeübergang (Wasser - Metall statt Metall - Gas) für einen hohen Wärmefluß gegenüber klassischen Kreisprozessen mit Gasen erheblich gesteigert werden. Damit lassen sich die Baugrößen auch bei relativ geringen Temperaturunterschieden um einen Faktor von bis zu 3000 senken, im Vergleich mit der Energieausbeute z.B. eines Niedertemperatur-Stirlingmotors. Die Erwärmung der kalten Seite kann weitgehend unterdrückt werden. Diese Carnot-typischen Wärmeverluste beschränken sich im wesentlichen auf die werkstoffspezifische Temperaturspanne der Hysterese des erfindungsgemäßen Schichtsystems. Der mechanische Wirkungsgrad steigt demzufolge, je geringer die Hysterese-Temperaturdifferenz im Verhältnis zur Gesamt-Temperaturdifferenz ist (ein lineares Gradientenrohr bzw. Schichtsystem vorausgesetzt, dessen Bereich der Umwandlungstemperaturen den gesamten Temperaturbereich abdeckt.)

Ein erfindungsgemäßer Energiewandler kann Solarenergie (Wärme) und Abwärme aus Kühlprozessen mit bereits geringen Temperaturunterschieden zur Umgebung in mechanische Energie transformieren. Er kann außerdem vorteilhaft kombiniert werden mit herkömmlichen thermodynamischen Prozessen, z.B. eingesetzt als Wärmetauscher mit Katalysatorfunktion in Verbrennungsmotoren, in Wärmepumpen oder in Schichten-Wärmespeichern oder auch in Chemieanlagen.

Das Verfahren ist skalierbar. Neben dem Einsatz in Kraftwerksanlagen, Müllverbrennungsanlagen, Solar- und Geothermieranlagen eignet sich das Verfahren u.a. auch in miniaturisierter Form z.B. als Chip-Kühler zur Stromgewinnung aus der Abwärme von Elektronikbauteilen. Damit kann z.B. die Akkulaufzeit von Notebooks verlängert werden.

Die Erfindung unterscheidet sich von bisher bekannten Verfahren zur Wärme-Kraft-Umwandlung durch einen höheren Wirkungsgrad bei optimaler Materialausnutzung durch Nutzung eines Phasenumwandlungsprozesses mit Änderung der Entropie ohne Änderung des Aggregatzustandes. Durch einen gradientenartigen Verlauf der Phasenumwandlungstemperatur entlang der Achse des statischen Wärmeflusses reicht eine mit wenig Energie erzeugte thermische Schwingung des Wärmeflusses mit einem Temperaturunterschied im Bereich der Hysterese der Phasenumwandlung aus, um die Phasenumwandlung im gesamten Material nahezu gleichzeitig vornehmen zu können. Die Energie, die nicht in Nutzenergie umgewandelt werden kann, verbleibt durch Wärmerückgewinnung weitgehend im System und muss nicht als Carnot-Verlust abgeführt werden, wie bei anderen thermodynamischen Prozessen.

Das Verfahren eignet sich zur Effizienzsteigerung in einem fest vorgegebenen Temperaturbereich. Bei Überschreitung oder Verschiebung des Temperaturbereiches kommt es wieder zu einer Wirkungsgradverschlechterung (Latentwärme-Verluste wirken sich mehr aus), im Gegensatz zu anderen thermodynamischen Prozessen.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung auf Basis des SME (Formgedächtnis-Metall-Effekt) unterscheidet sich von anderen Nitinol- Kraftmaschinen dadurch, dass sie aus aneinandergereihten Rohrsegmenten aus geringfügig verschiedenen SME-Metalllegierungen besteht, deren Teilsegmente mit höherer Transformationstemperatur auf der warmen Seite und die mit der niedrigeren Transformationstemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind und ein Wärmeträgermedium alternierend zwischen der warmen und der kalten Seite hin und her geführt wird. Ein regulierbarer Teilstrom des Wärmeträgermediums wird von der Kaltseite zur Warmseite außerhalb des Nitinol-Rohres zurückgeführt.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung auf Basis des MCE (magneto-calorischer Effekt) unterscheidet sich von anderen magneto-calorischen Generatoren dadurch, dass mehrere Schichten aus geringfügig verschiedenen ferromagnetischer Metalllegierungen in Richtung des Wärmeflusses übereinander gestapelt sind, deren Teilsegmente mit höherer Curietemperatur auf der warmen Seite und die mit der niedrigeren Curietemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind. Dieser Schichtstapel wird alternierend geringfügig erwärmt und abgekühlt, wobei zudem ein statischer Wärmefluss zwischen kalter und warmer Seite aufrecht erhalten wird, um Wärme ins Innere der Schichten bzw. von der warmen zur kalten Seite nachzuführen. Durch Aufmagnetisieren bei Unterschreitung der Curietemperatur hervorgerufene magnetische Flusswechsel werden zur Entnahme von elektrischer Energie durch Induktion genutzt. Zur gleichmäßigeren Nachführung der Wärme innerhalb der Schichten können diese porös oder mit Kanälen durchzogen ausgeführt werden, um ein Wärmeträgermedium alternierend zwischen der warmen und der kalten Seite hin und her zu führen. Ein regulierbarer Teilstrom des Wärmeträgermediums wird dann von der Kaltseite zur Warmseite außerhalb des MCE-Schichtstapels zurückgeführt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Effizienzsteigerung bei der Umwandlung von Wärme in mechanische oder elektrische Energie unter Ausnutzung von thermisch induzierten Phasenübergängen mit Entropieänderung ohne Aggregatzustandsänderung dadurch gekennzeichnet, dass auf zwei Seiten eines zur Phasenumwandlung vorgesehenen Materials eine Temperaturdifferenz aufrecht erhalten wird und entlang der Achse des Wärmeflusses in diesem zur Phasenumwandlung vorgesehenen Material eine gradientenartige Verschiebung der Transformationstemperatur für einen vorgegebenen Betriebstemperaturbereich fest eingestellt und möglichst linear bzw. fein abgestuft die Teilsegmente mit höherer Transformationstemperatur auf der warmen Seite und die mit der niedrigeren Transformationstemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind. In thermischer Reihenschaltung dieser Teilsegmente wird durch thermische Schwingung im Bereich der werkstoffbedingten Hysterese die alternierend wechselnde Phasenumwandlung möglichst gleichzeitig in allen Teilsegmenten erzielt, wobei eine Wärmerückgewinnung ungenutzter Latentwärme zwischen den einzelnen Segmenten erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Phasenumwandlung vom martensitischen zum austenitischen Metallgittergefüge einiger Metalllegierungen mit ausgeprägter Formänderung, der Shape-Memory-Effekt (SME), genutzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Phasenumwandlung vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand einiger Metalllegierungen mit ausgeprägtem Magneto-Calorischen Effekt (MCE) genutzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 oder 1 und 3 dadurch gekennzeichnet, dass durch einen die thermische Schwingung überlagernden, von der warmen zur kalten Seite innerhalb eines oder mehrerer Kanäle im zur Phasenumwandlung vorgesehenen Material strömenden regulierbaren Teilstrom eines flüssigen oder gasförmigen Wärmeträgermediums die Nachführung von Wärme proportional zur entnommenen Nutzenergie erfolgt, wodurch im Verlauf eines Arbeitszyklusses mehr Wärmeträgermedium durch das Material von der Warmseite zur Kaltseite fließt als umgekehrt.
5. Verfahren nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass, wenn eine Rückführung des Teilstromes von der Kaltseite zur Warmseite des zur Phasenumwandlung vorgesehenen Materials erfolgt, diese Rückführung dann außerhalb dieses Materials erfolgt.
6. Vorrichtung zur Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 2, 4 und 5 dadurch gekennzeichnet, dass ein Rohr (1) mit aneinander gereihten Teilsegmenten (1a bis 1f) aus Metall-Legierungen mit Shape-Memory-Effekt (SME), z.B. Nitinol, die aufgrund verschiedener Zusammensetzung oder Wärmebehandlung über die Länge abgestuft unterschiedliche Schalt-Temperaturen für die Phasenumwandlung zwischen austenitischem und martensitischem Metallgefüge aufweisen, mit einer beweglichen Mechanik gekoppelt ist, die den Weg einer alternierend definierten Längen- oder axialen Winkeländerung dieses Rohres (1) vorgibt (Hauptschwingung bzw. Arbeitshub) und mit einem Kolben, Druck- oder Niveauunterschieden eine definierte Menge eines Wärmeträgermediums (2), wie beispielsweise Wasser oder Öl, ebenfalls alternierend durch das Rohr (1) hin und her leitet (Erregerschwingung).
7. Vorrichtung nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Mechanik zur Förderung des alternierend schwingenden Wärmeträgermediums (Erregerschwingung) über ein Masse-Feder-System (6) mit dem alternierend schwingenden Arbeitshub (Hauptschwingung) des Rohres (1) so verbunden ist, dass ein zeitlicher Verzug, d.h. eine Phasenverschiebung, zwischen Haupt- und Erregerschwingung auftritt, ihre Frequenzen jedoch gleich sind.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Masse-Feder-Schwingung im Resonanzbereich erfolgt.
9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass für einzelne Rohrsegmente (1a-1f) eine mechanische Begrenzung des Verformungsweges mit Wegbegrenzern vorgesehen wird, so dass die mögliche Längendehnung wie auch Torsionsdehnungen auf das den jeweiligen SME-Rohrsegmenten (1a-1f) dauerhaft zuträgliche Maß begrenzt werden.
10. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass Unterschiede der Federkonstante der SME-Rohrsegmente (1a-1f), Transformationskraft und Plateau-Stress mit Hilfe von den jeweiligen Rohrsegmenten (1a-1f) parallel geschalteten, justierbaren

Spannelementen, wie Federn und Ausgleichmassen, kompensiert werden, indem an jedem Rohrsegment eine Vorspannung eingestellt wird.

11. Vorrichtung nach Anspruch 6 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass in dem mit Wärmeträgermedium gefüllten Rohr (1) parallel gespannte Drähte, Kapillarröhren oder Spiralen (Schraubenfedern) angeordnet sind, die aus dem gleichen SME-Material wie das Rohr (1) selbst bestehen, oder dass mehrere mit Wärmeträgermedium (2) gefüllte SME-Rohre (1) parallel zueinander geschaltet sind.
12. Vorrichtung zur Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 3, 4 und 5 dadurch gekennzeichnet, dass ein Stapel von Schichten (1a-1z) aus weichmagnetischen Legierungen mit hoher ferromagnetischer Sättigungsmagnetisierung, möglichst hoher spontaner Aufmagnetisierung und im beabsichtigten Betriebstemperaturbereich jeweils geringfügig abgestufter Curietemperatur, z.B. auf der Basis von Gadolinium mit variablen Si+Ge-Anteilen und / oder Eisen-Mangan mit variablen P+As-Anteilen, wobei der Wärmefluss durch diese Schichten erfolgt und die Schichten (1a, 1b, ...) mit der höheren Curietemperatur auf der warmen Seite, die mit der niedrigeren Curietemperatur (... , 1y, 1z) auf der kalten Seite angeordnet sind, im magnetischen Einflussbereich eines Spulensystems (8) angeordnet sind und alternierend oder auch ständig einem starken Magnetfeld (zu 9) ausgesetzt werden, vorzugsweise einem Permanentmagneten (9).
13. Schichten der Vorrichtung aus Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass sie zu einem Rohr, Kapillarrohr-Bündeln, Ringankern, Verdrängerkolben, Trafoblechen oder Tragkonstruktionen (wie Motorengehäuse oder Zylinderköpfe) geformt bzw. auf solche aufgebracht werden oder als Schaum-, Drahtgewebe- bzw. Feingewirkekonstruktionen ausgeführt sind.
14. Schichten nach Anspruch 13 der Vorrichtung aus Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass sie von Poren und Kanälen durchzogen sind, die in Richtung des Wärmeflusses eine definierte Durchlässigkeit für ein flüssiges oder gasförmiges Wärmeträgermedium aufweisen.
15. Vorrichtung zur Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass auf der Oberfläche des in den Schichten (1a oder 1z) zur Phasenumwandlung vorgesehenen Materials weitere funktionale Schichten mit Schichtdicken im Mikro- oder Nanometerbereich, wie Katalysatoren, Korrosionsschutz- oder thermionisch wirkende Schichten (Thermodiode) angeordnet sind, bzw. in die Oberfläche Ionen implantiert wurden.
16. Vorrichtung zur Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass Schaum-, Drahtgewebe- bzw. Feingewirkekonstruktionen aus nichtmagnetischem Material als Träger für die zur Phasenumwandlung vorgesehenen weichmagnetischen Legierungen nach Anspruch 12 dienen, die in Form von Pulver oder Granulaten aufgebracht oder als Nanocomposite darin eingebettet sind.
17. Vorrichtung zur Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Schichten (1a-1z) bzw. auf der Oberfläche der porösen oder faserigen Metallstruktur der Schichten (1a-1z) weitere sehr dünne Schichten aus elektrisch isolierendem Material angeordnet sind und die metallischen Schichten (1a-1z) elektrisch zu einem Plattenkondensator verschaltet sind.
18. Vorrichtung zur Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Schichten (1a-1z) weitere dünne Schichten aus elektrisch isolierendem und elektrisch leitfähigem Material angeordnet sind und diese Schichtformationen in Form von Kapillarröhrchen oder schmalen Streifen wie Leiterschleifen mit der elektrischen Funktion einer Induktionsspule angeordnet sind.

Fig. 2

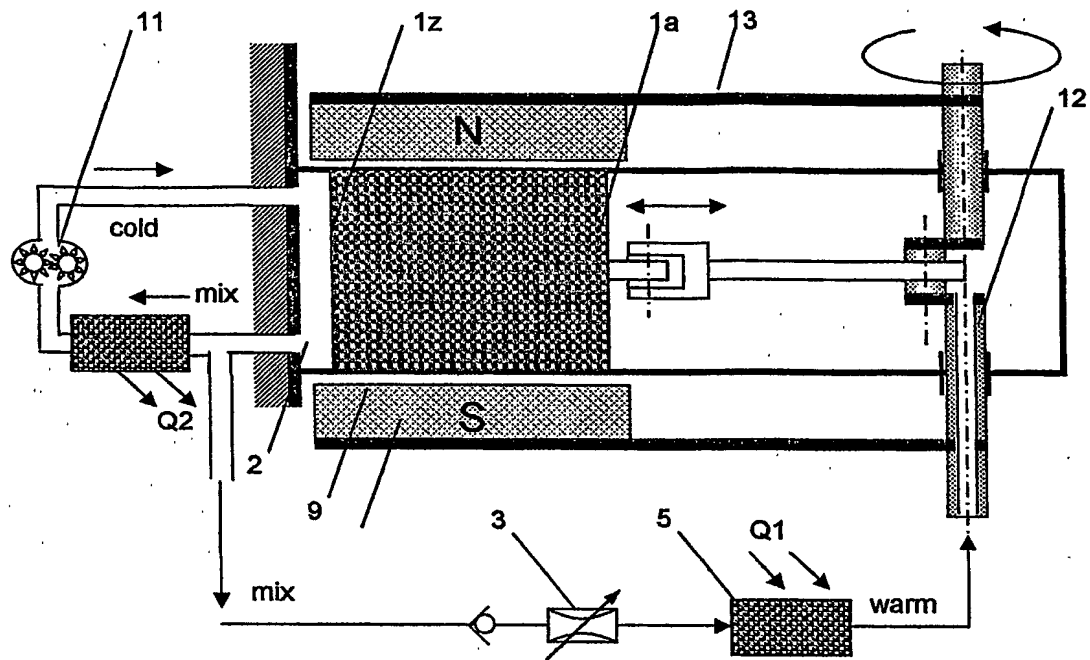


Fig. 3

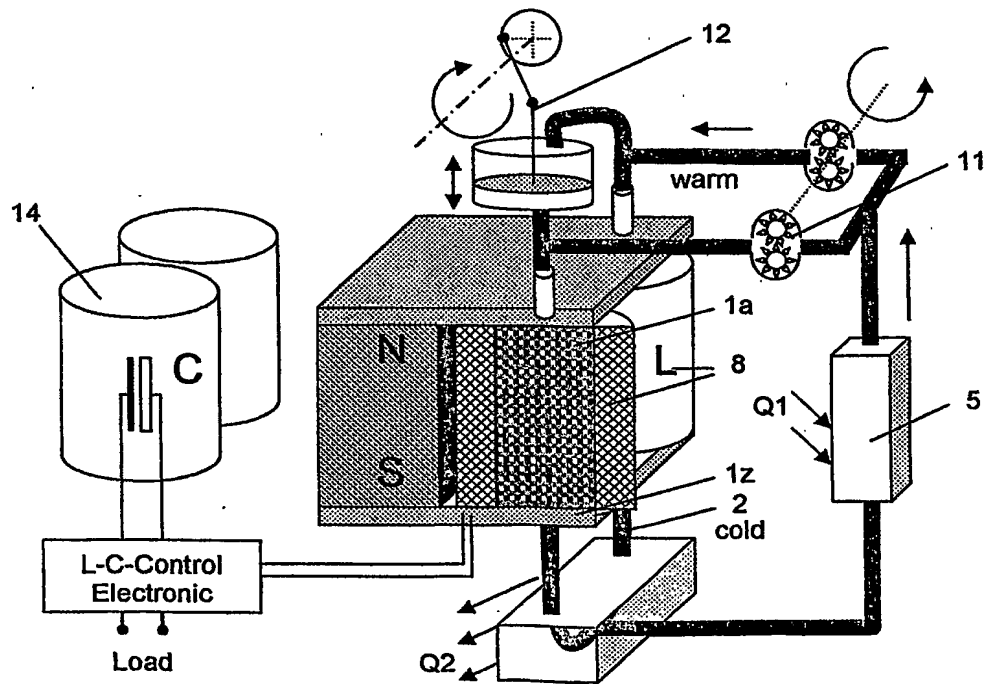
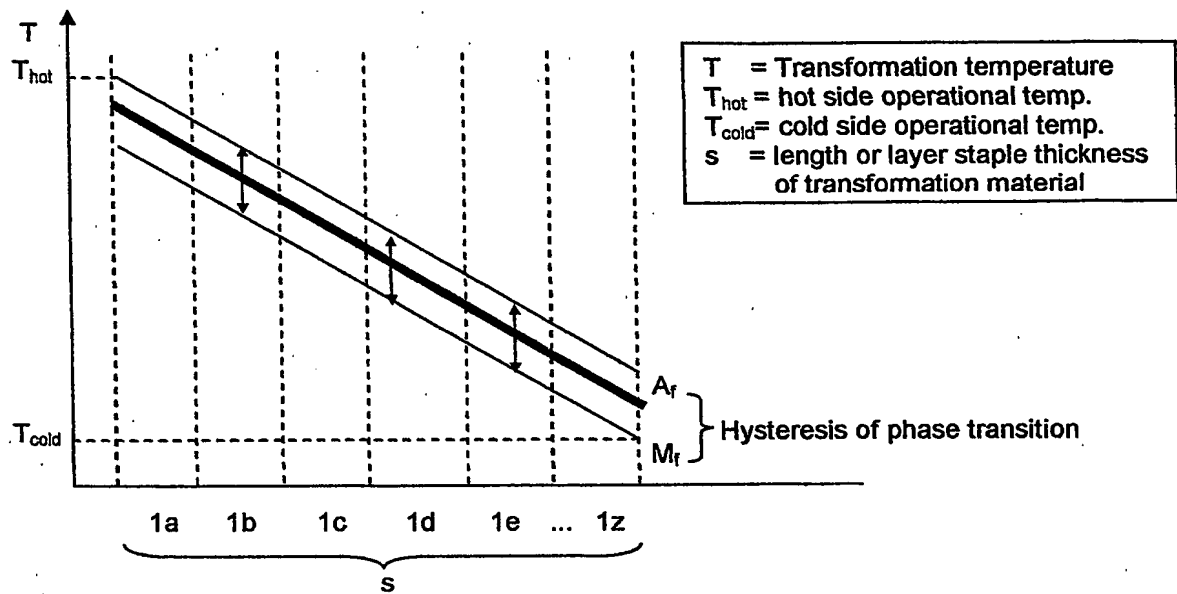


Fig. 4



Feld Nr. VIII (iv) ERKLÄRUNG: ERFINDERERKLÄRUNG (nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika)

Die Erklärung muß dem in Abschnitt 214 vorgeschriebenen Wortlaut entsprechen; siehe Anmerkungen zu den Feldern VIII, VIII (i) bis (v) (allgemein) und insbesondere die Anmerkungen zum Feld Nr. VIII (iv). Wird dieses Feld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

**Erfindererklärung (Regeln 4.17 Ziffer iv und 51bis.1 Absatz a Ziffer iv)
im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika:**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich nach bestem Wissen der ursprüngliche, erste und alleinige Erfinder (falls nachstehend nur ein Erfinder angegeben ist) oder Miterfinder (falls nachstehend mehr als ein Erfinder angegeben ist) des beanspruchten Gegenstandes bin, für den ein Patent beantragt wird.

Diese Erklärung wird im Hinblick auf und als Teil dieser internationalen Anmeldung abgegeben (falls die Erklärung zusammen mit der Anmeldung eingereicht wird).

Diese Erklärung wird im Hinblick auf die internationale Anmeldung Nr. PCT/..... abgegeben (falls diese Erklärung nach Regel 26ter eingereicht wird).

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß mein Wohnsitz, meine Postanschrift und meine Staatsangehörigkeit den neben meinem Namen aufgeführten Angaben entsprechen.

Ich bestätige hiermit, daß ich den Inhalt der oben angegebenen internationalen Anmeldung, einschließlich ihrer Ansprüche, durchgesehen und verstanden habe. Ich habe im Antragsformular dieser internationalen Anmeldung gemäß PCT Regel 4.10 sämtliche Auslandsanmeldungen angegeben und habe nachstehend unter der Überschrift "Frühere Anmeldungen", unter Angabe des Aktenzeichens, des Staates oder Mitglieds der Welthandelsorganisation, des Tages, Monats und Jahres der Anmeldung, sämtliche Anmeldungen für ein Patent bzw. eine Erfinderurkunde in einem anderen Staat als den Vereinigten Staaten von Amerika angegeben, einschließlich aller internationalen PCT-Anmeldungen, die wenigstens ein anderes Land als die Vereinigten Staaten von Amerika bestimmen, deren Anmeldetag dem der Anmeldung, deren Priorität beansprucht wird, vorangeht.

Frühere Anmeldungen:

Ich erkenne hiermit meine Pflicht zur Offenbarung jeglicher Informationen an, die nach meinem Wissen zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Title 37, Code of Federal Regulations, § 1.56 von Belang sind, einschließlich, im Hinblick auf Teilfortsetzungsanmeldungen, Informationen, die im Zeitraum zwischen dem Anmeldetag der früheren Patentanmeldung und dem internationalen PCT-Anmeldedatum der Teilfortsetzungsanmeldung bekannt geworden sind.

Ich erkläre hiermit, daß alle in der vorliegenden Erklärung von mir gemachten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen der Wahrheit entsprechen, und ferner, daß ich diese eidesstattliche Erklärung in Kenntnis dessen ablege, daß wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben oder dergleichen gemäß § 1001, Title 18 des US-Codes strafbar sind und mit Geldstrafe und/oder Gefängnis bestraft werden können und daß derartige wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben die Rechtswirksamkeit der vorliegenden Patentanmeldung oder eines aufgrund deren erteilten Patentes gefährden können.


Name: Schulz, Detlef

Wohnsitz: Leipzig, Deutschland

(Stadt und US-Staat, falls anwendbar, sonst Land)

Postanschrift: Roßlauer Straße 6, D-04157 Leipzig

Staatsangehörigkeit: Deutschland

Unterschrift des Erfinders:  Datum: 16. Juni 2004
(falls nicht bereits das Antragsformular unterschrieben wird oder falls die Erklärung nach Einreichung der internationalen Anmeldung nach Regel 26ter berichtigt oder hinzugefügt wird. Die Unterschrift muß die des Erfinders sein, nicht die des Anwalts) (der Unterschrift, falls das Antragsformular nicht unterschrieben wird oder der Erklärung, die nach Regel 26ter nach Einreichung der internationalen Anmeldung berichtigt oder hinzugefügt wird)

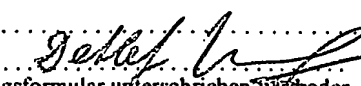
Name:

Wohnsitz:

(Stadt und US-Staat, falls anwendbar, sonst Land)

Postanschrift:

Staatsangehörigkeit:

Unterschrift des Erfinders:  Datum: 21.06.2004
(falls nicht bereits das Antragsformular unterschrieben wird oder falls die Erklärung nach Einreichung der internationalen Anmeldung nach Regel 26ter berichtigt oder hinzugefügt wird. Die Unterschrift muß die des Erfinders sein, nicht die des Anwalts) (der Unterschrift, falls das Antragsformular nicht unterschrieben wird oder der Erklärung, die nach Regel 26ter nach Einreichung der internationalen Anmeldung berichtigt oder hinzugefügt wird)

☐ Diese Erklärung wird auf dem folgenden Blatt fortgeführt, "Fortsetzungsblatt für Feld Nr. VIII (iv)".

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.